

References

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KUMADA, Y., NAGANAWA, H., INUMA, H., MATSUZAKI, M., TAKEUCHI, T. & UMEZAWA, H. (1976). *J. Antibiot.* **29**. In the press.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*, Univs. of York (England) and Leuven (Belgium).
 OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1967). *HBLS IV. The Universal Crystallographic Computing System* (I), p. 65. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1263–1266

Dichloro-1,4 *p*-Chlorophényl-1' Diméthylamino-4' Diaza-2,3 Butadiène

PAR F. CHENTLI-BENCHICKA, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

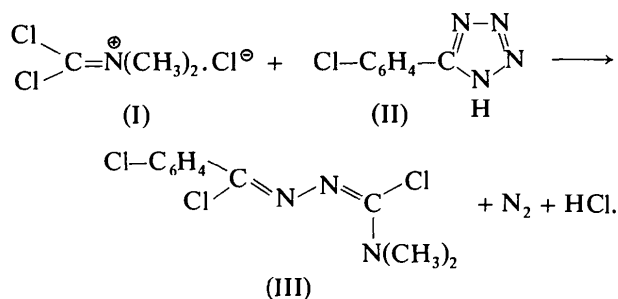
ET G. DUCHENE ET H. G. VIEHE

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 26 novembre 1976, accepté le 6 décembre 1976)

Abstract. C₁₀H₁₀N₃Cl₃, *M_r* = 277.5, monoclinic, space group *P*2₁/*c*; *a* = 27.559 (6), *b* = 7.165 (2), *c* = 12.716 (3) Å, β = 95.03 (2)°; *Z* = 8, *V* = 2501 Å³, *D_c* = 1.474 g cm⁻³; *F*(000) = 1136. The title compound is a derivative of the formaldazine formed from 5-chlorophenyltetrazole by reaction with dimethylphosgeneiminium chloride. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to a final *R* value of 0.058 for the 2297 observed reflexions. One of the molecules of the asymmetric unit exhibits a nearly planar conformation corresponding to a *trans* position of the Cl atoms on (*E*)-diazabutadiene; the other shows a torsion of 12° around the N–N bond.

Introduction. L'attaque électrophile des chlorures d'acide sur les phényl-5 tétrazoles est généralement suivie d'une fragmentation et d'une transformation cyclique en oxadiazole (Huisgen & Seidel, 1961). Le diméthylphosgène-iminium mène à une fragmentation sans recyclisation et donne accès à une autre classe de composé, de structure C₆H₅-CCl=N=N=CCl-N<. L'étude par diffraction de rayons X a montré que, dans la réaction du chlorure de diméthylphosgène-iminium (I) avec le *p*-chlorophényl-5 tétrazole (II), il se forme bien un dérivé (III) de la *trans*-formaldazine H₂C=N=N=CH₂:



Les intensités de 3148 réflexions non équivalentes ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Picker, commandé par cartes perforées; 851 de ces réflexions, répondant au critère *I* < 2,5σ(*I*), ont été considérées comme inobservées. La mesure des intensités a été faite en balayage ω-2θ jusqu'à 2θ_{max} = 110°, avec comme radiation Cu Kα, filtrée par Ni.

La structure a été déterminée par méthode directe, au moyen de la chaîne de programmes *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). L'utilisation de cette méthode nous a fourni les positions de tous les atomes sauf C(6) de la première molécule. Les facteurs de structure calculés à partir de cette première ébauche de la structure fournissent pour les 2297 réflexions observées une valeur de l'indice *R*

traditionnel égale à 0,32. Une série-différences a positionné l'atome manquant. L'affinement a ensuite été mené par moindres carrés, dans l'approximation des blocs diagonaux, conformément aux programmes de

Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à $R = 0,058$. A l'issue de l'affinement, une dernière série-différences a été calculée, qui n'a fait apparaître que quelques-uns des atomes d'hydrogène. Ceux-ci n'ont pas été retenus dans la description de la structure.

Tableau 1. *Coordonnées des atomes* ($\times 10^4$)

	x	y	z
Première molécule			
Cl(1)	4128 (0)	5570 (2)	11527 (1)
C(2)	4712 (1)	6304 (5)	11295 (3)
C(3)	5090 (1)	5970 (5)	12037 (3)
C(4)	5553 (1)	6565 (5)	11861 (3)
C(5)	5636 (1)	7489 (5)	10934 (2)
C(6)	5247 (1)	7773 (5)	10180 (3)
C(7)	4778 (1)	7184 (5)	10378 (3)
C(8)	6138 (1)	8119 (5)	10774 (2)
Cl(9)	6211 (0)	9367 (2)	9614 (1)
N(10)	6483 (1)	7778 (4)	11446 (2)
N(11)	6947 (1)	8317 (4)	11200 (2)
C(12)	7268 (1)	8254 (5)	11992 (3)
Cl(13)	7119 (0)	7852 (2)	13269 (1)
N(14)	7740 (1)	8552 (5)	11879 (2)
C(15)	8134 (1)	8493 (7)	12715 (3)
C(16)	7892 (1)	8797 (7)	10812 (3)
Deuxième molécule			
Cl(1)	-742 (0)	8954 (2)	1176 (1)
C(2)	-182 (1)	8937 (5)	1910 (3)
C(3)	238 (1)	8925 (6)	1358 (3)
C(4)	682 (1)	8922 (6)	1953 (3)
C(5)	721 (1)	8957 (5)	3032 (3)
C(6)	293 (1)	8983 (6)	3552 (4)
C(7)	-161 (1)	8998 (6)	2982 (4)
C(8)	1206 (1)	8892 (5)	3615 (3)
Cl(9)	1248 (0)	9056 (2)	4977 (1)
N(10)	1576 (1)	8736 (4)	3094 (2)
N(11)	2029 (1)	8709 (4)	3660 (2)
C(12)	2380 (1)	8467 (5)	3041 (3)
Cl(13)	2283 (0)	8181 (2)	1705 (1)
N(14)	2843 (1)	8448 (4)	3458 (2)
C(15)	3262 (1)	8011 (7)	2857 (3)
C(16)	2952 (1)	8657 (6)	4580 (3)

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å)

	Première molécule	Deuxième molécule
Cl(1)—C(2)	1,744 (3)	1,732 (4)
C(2)—C(3)	1,364 (5)	1,407 (5)
C(2)—C(7)	1,352 (5)	1,360 (6)
C(3)—C(4)	1,382 (5)	1,381 (5)
C(4)—C(5)	1,389 (5)	1,367 (5)
C(5)—C(6)	1,389 (4)	1,402 (5)
C(6)—C(7)	1,405 (4)	1,390 (6)
C(5)—C(8)	1,485 (4)	1,472 (5)
C(8)—Cl(9)	1,752 (3)	1,730 (4)
C(8)—N(10)	1,245 (4)	1,269 (4)
N(10)—N(11)	1,397 (4)	1,385 (4)
N(11)—C(12)	1,282 (4)	1,310 (4)
C(12)—Cl(13)	1,733 (4)	1,710 (4)
C(12)—N(14)	1,338 (4)	1,339 (4)
N(14)—C(15)	1,453 (5)	1,472 (5)
N(14)—C(16)	1,465 (5)	1,440 (5)

Tableau 3. *Angles de valence* (°)

	Première molécule	Deuxième molécule
Cl(1)—C(2)—C(3)	119,4 (3)	117,7 (3)
Cl(1)—C(2)—C(7)	118,8 (3)	119,9 (3)
C(3)—C(2)—C(7)	121,8 (3)	122,4 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	119,6 (3)	117,1 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	120,5 (3)	122,5 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	118,8 (3)	118,6 (3)
C(4)—C(5)—C(8)	119,1 (3)	119,5 (3)
C(6)—C(5)—C(8)	122,1 (3)	121,8 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	120,0 (3)	120,7 (4)
C(2)—C(7)—C(6)	119,3 (3)	118,7 (4)
C(5)—C(8)—Cl(9)	116,6 (2)	118,7 (3)
C(5)—C(8)—N(10)	120,7 (3)	118,4 (3)
Cl(9)—C(8)—N(10)	122,7 (3)	122,9 (3)
C(8)—N(10)—N(11)	116,8 (3)	117,3 (3)
N(10)—N(11)—C(12)	113,4 (3)	111,6 (3)
N(11)—C(12)—Cl(13)	122,5 (3)	123,6 (3)
N(11)—C(12)—N(14)	121,3 (3)	119,5 (3)
Cl(13)—C(12)—N(14)	116,1 (3)	116,9 (3)
C(12)—N(14)—C(15)	126,0 (3)	124,1 (3)
C(12)—N(14)—C(16)	118,6 (3)	119,9 (3)
C(15)—N(14)—C(16)	115,2 (3)	115,6 (3)

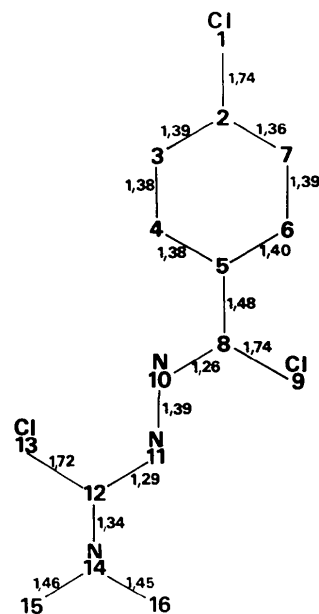


Fig. 1. Numérotation des atomes et distances interatomiques moyennes.

Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques.* Les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles de valence pour deux molécules de l'unité asymétrique du motif. Les atomes sont numérotés selon le schéma de la Fig. 1 où sont mentionnées aussi les distances interatomiques moyennes.

Discussion. La comparaison des distances interatomiques relatives aux deux molécules de l'unité asymétrique du motif (Tableau 2) nous fait croire qu'il n'existe pas, comme on pouvait s'y attendre, de différences significatives entre les longueurs des liaisons homologues des deux molécules et que les écarts-type réels sur les longueurs sont de l'ordre de trois fois ceux calculés dans le processus d'affinement par moindres carrés, soit 0,010 Å pour les liaisons C—Cl et 0,015 Å pour les autres. Par conséquent, nous estimons que les distances interatomiques moyennes mentionnées à la Fig. 1, doivent être affectées d'un écart-type ne dépassant pas 0,01 Å. Quant aux angles de valence, les différences entre les nombres des deux colonnes du Tableau 3 ne nous paraissent pas significatives et suggèrent, ici encore, un écart-type de 0,9°, égal à trois fois celui indiqué à l'issue de l'affinement de la structure.

Aucun des angles de valence ne s'écarte très fort de 120°. On constate toutefois un plissement plus accentué de la chaîne au niveau du fragment diazabutadiène, comme l'indiquent les valeurs moyennes suivantes: C(8)—N(10)—N(11) = 117°, N(10)—N(11)—C(12) = 113°, et une légère répulsion de ce groupement central sur les deux atomes de chlore voisins de telle sorte que N(11)—C(12)—Cl(13) et N(10)—C(8)—Cl(9) valent en moyenne 123°, tandis que Cl(13)—C(12)—N(14) et

Cl(9)—C(8)—C(5) ont une valeur moyenne de 117°. D'autre part, dans les groupements diméthylamino terminaux, la valeur de l'angle C(15)—N(14)—C(16) est de 115° alors que C(12)—N(14)—C(15) vaut 125°.

La configuration des molécules correspond à une disposition *trans* des deux atomes de chlore sur un fragment diazabutadiène (*E*). Si on ne considère que les angles de torsion qui, dans l'une ou l'autre des deux molécules indépendantes, s'écartent de plus de 2° des valeurs 0 ou 180°, on obtient les nombres du Tableau 4. On y voit que les écarts à la planéité sont peu importants, surtout en ce qui concerne la seconde molécule. La première présente, quant à elle, une déformation plus accentuée de la chaîne diazabutadiénique avec, notamment, une torsion de 12° au niveau de la liaison N—N. Cette différence significative de conformation entre les deux molécules doit être la conséquence d'une flexibilité de la chaîne C=N—N=C dans la liaison centrale. Ce fait n'est guère étonnant si l'on considère que la longueur observée pour la liaison N—N (1,39 Å) n'indique que fort peu de conjugaison dans le groupement C=N—N=C. On peut, en effet, estimer qu'une liaison simple entre deux atomes d'azote dont les nombres de coordination sont 2, doit être raccourcie de quelque 0,05 Å par rapport à la valeur classique de 1,45 Å établie pour l'hydrazine et ses dérivés à azote tricoordonné. D'autre part, nous pensons que la différence d'énergie entre les deux molécules indépendantes du motif cristallin doit être de l'ordre de 0,1 kcal mol⁻¹. En effet, selon des calculs de Skancke (1976), l'énergie de gauchissement de la molécule de formaldazine, par rotation des deux fragments NCH₂ autour de la liaison N—N, varie linéairement dans un large domaine angulaire et, de plus, une différence d'énergie d'environ 1 kcal mol⁻¹ est observée entre la forme *trans* et une forme *gauche* qui en dérive par une rotation de 120°.

Nos observations sur les caractéristiques géométriques du groupement C=N—N=C rejoignent celles qui ont été faites sur la formaldazine par Hagen, Bondybey & Hedberg [résultats non publiés, mentionnés par Skancke (1976)] et sur d'autres azines qui sont citées par Chion, Capiomont & Lajzêrowicz (1972). Pour la *trans* formaldazine, étudiée par diffraction d'électrons, les auteurs précités trouvent les distances et angles suivants: C—N 1,280; N—N 1,416 Å; N—N—C 111,4°. Toutefois, il apparaît dans notre cas une certaine dissymétrie dans le groupement C=N—N=C: si C(8)—N(10) a une longueur (1,26 Å) caractéristique d'une liaison double, C(12)—N(11) se voit allongé par délocalisation de la liaison double vers C(12)—N(14), ces deux dernières distances valant 1,29 et 1,34 Å (à titre de comparaison, C—N dans l'ion guanidinium = 1,32 Å).

Les distances C—Cl sont toutes normales pour des liaisons entre un atome de chlore et un carbone trigonal.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32335: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Angles de torsion (°)

	Première molécule	Deuxième molécule
Cl(9)—C(8)—C(5)—C(4)	-177	-177
Cl(9)—C(8)—C(5)—C(6)	4	6
N(10)—C(8)—C(5)—C(4)	2	3
N(10)—C(8)—C(5)—C(6)	-177	-175
C(5)—C(8)—N(10)—N(11)	176	179
Cl(9)—C(8)—N(10)—N(11)	-5	0
C(8)—N(10)—N(11)—C(12)	168	177
N(10)—N(11)—C(12)—Cl(13)	-8	-1
N(10)—N(11)—C(12)—N(14)	174	179
N(11)—C(12)—N(14)—C(15)	-179	-174
N(11)—C(12)—N(14)—C(16)	-5	-1
Cl(13)—C(12)—N(14)—C(15)	3	6
Cl(13)—C(12)—N(14)—C(16)	177	179

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- CHION, B., CAPIOMONT, A. & LAJÉROWICZ, J. (1972). *Acta Cryst.* **B38**, 618–619.
- HUISGEN, R. & SEIDEL, M. (1961). *Chem. Ber.* **94**, 2509–2513.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre et Louvain, Belgique.
- SKANCKE, A. (1976). *J. Mol. Struct.* **34**, 291–297.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1266–1269

New Investigation of [(NH₃·CH₂·CH₂)₂NH₂](CuCl₄)Cl at 20°C

BY TREVOR J. GREENHOUGH* AND MARK F. C. LADD

Department of Chemical Physics, University of Surrey, Guildford, Surrey, England¹

(Received 23 November 1976; accepted 11 December 1976)

Abstract. Orthorhombic, *Pnma*; $a = 7.1109$ (3), $b = 23.6788$ (10), $c = 7.3353$ (3) Å; C₄H₁₆N₃³⁺·CuCl₄²⁻·Cl⁻; $Z = 4$; $D_m = 1.85$ (2), $D_x = 1.866$ (0) g cm⁻³; $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 122$ cm⁻¹. The structure has been refined to $R = 0.027$ for 1075 observed reflexions. All H atoms have been located, and a complex system of relatively strong N—H···Cl hydrogen bonds is described.

Introduction. The structure of diethylenetriammonium chlorocuprate(II) was determined originally by Ferguson & Zaslow (1971) (F&Z). It was refined to $R = 0.10$ for 286 reflexions measured from precession photographs taken with Mo $K\alpha$ radiation. No H atoms were located. In order to interpret the magnetic properties of this compound (Lossee & Hatfield, 1973; Larkworthy, 1974; Larkworthy & Yavari, 1976), a more accurate structure analysis was required. Crystals suitable for examination were obtained by addition of concentrated HCl to an aqueous solution of the compound until the first crystals were formed. Then, crystallization was allowed to take place by slow evaporation at room temperature, giving well formed, thin, yellow plates.

Cell dimensions were calculated by least-squares from the θ values of the α_1 and α_2 peaks of 13 high-angle reflexions ($\theta = 52$ – 67°) obtained at 20°C on a Siemens four-circle diffractometer (AED). The cell dimensions reported by F&Z at 20°C were $a = 7.117$ (4), $b = 23.78$ (1) and $c = 7.342$ (4) Å, the value of b differing from that in the present investigation by more

than ten standard deviations. Diffractometer data provided 1204 intensities, of which 1075 were 2.58σ above background (observational variances based on counting statistics) and classified as observed. Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) and the five-value measurement method (Hoppe, 1965) with variable scan and scan speed to $\theta = 70^\circ$ were used. A reference reflexion was measured periodically, and showed no significant change in intensity. The value of $100\Sigma\sigma(F_o)/\Sigma(F_o)$ was 0.64% for the observed data.

Lorentz and polarization corrections were carried out. An analytical absorption correction gave maximum and minimum transmission factors for the correction of $|F_o|$ of 0.629 (2,28,0) and 0.233 (200) respectively. Systematic absences, $hk0$, $h = 2n$; $0kl$, $k + l = 2n$, indicated the space groups *Pnma* or *Pn2₁a*; the former was chosen on the basis of an $N(z)$ test (Howells, Phillips & Rogers, 1950), and confirmed by the structure analysis.

All non-hydrogen atoms were located by direct methods and refined by full-matrix least squares. The H atoms were located from a difference map and assigned isotropic temperature factors; their scattering factors were taken from Stewart, Davidson & Simpson (1965). The unrefined H parameters were considered the better estimates, since their inclusion in the least-squares calculations resulted in both chemically unreasonable N—H and C—H lengths (0.5–0.6 Å) and a rise in R . The anomalous scattering components given by Cromer & Liberman (1970) were included for Cu and Cl, as was an extinction parameter r^* (Larson, 1970). Both corrections resulted in improvements in the model.

The final refinement was carried out with the scattering factors for ionic Cu²⁺ and Cl⁻ (Cromer & Mann,

* Present address: Department of Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, England.